

PAT-NO: JP410140387A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10140387 A
TITLE: DRUM FOR ELECTRODEPOSITION OF METALLIC FOIL
PUBN-DATE: May 26, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

GOTO, HIROSHI

MIZUTA, MASANORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KK NAIKAI AAKIT

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08298838

APPL-DATE: November 11, 1996

INT-CL (IPC): C25D001/00, C25D001/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To cost effectively provide a drum for electrodeposition used for production of electrolytic copper foil mainly for printed circuit boards by replacing the conventional plating or coating with costly noble metals with the plating or coating using versatile metals, in executing the surface treatment to enable the production of the metallic foil having good quality free from hot spots and discoloration points by lowering the contact resistance of the shrinkage fitted joint part of an inner drum consisting of a steel material or copper material and an outer cylinder consisting of a titanium material or stainless steel material.

SOLUTION: The double layer films of a copper plating layer 11 and a zinc or

tin plating layer 12 or the composite films thereof are formed on the outside surface of the inner drum 9 and the inside surface of the outer cylinder 10. These films are subjected to a heat treatment before or after shrinkage fitting of both surfaces, by which the surface layers of the films are changed to a Cu-Zn alloy or Cu-Sn alloy which is known as brass or bronze and has excellent malleability, ductility, corrosion resistance and electrical conductivity. The contact of the analogous alloy of the brass or bronze capable of lowering the contact resistance of the shrinkage fitting joint is thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140387

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

C 2 5 D 1/00
1/04C 2 5 D 1/00
1/04

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-298838

(22) 出願日 平成8年(1996)11月11日

(71) 出願人 593232468

株式会社ナイカイアーキット

岡山県倉敷市児島味野1丁目11番19号

(72) 発明者 後藤 弘

岡山県玉野市東高崎24-21 株式会社ナイ
カイアーキット機械プラント事業本部内

(72) 発明者 水田 正則

岡山県玉野市東高崎24-21 株式会社ナイ
カイアーキット機械プラント事業本部内

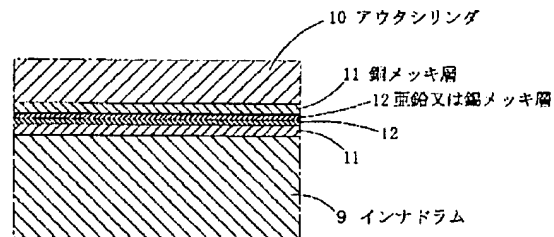
(74) 代理人 弁理士 森 廣三郎

(54) 【発明の名称】 金属箔電着ドラム

(57) 【要約】

【課題】 銅材、銅材からなるインナドラムとチタン材、ステンレス材からなるアウトシリンダの焼嵌め接合部の接触抵抗を小さくして、ホットスポットや変色点のない良質な金属箔の生産を可能とする表面処理を、従来の高価な貴金属でのメッキ又はコーティングから汎用金属でのそれらに代替し、主としてプリント配線板用電解銅箔の製造に供される電着ドラムを経済的に提供する。

【解決手段】 インナドラム9外面とアウトシリンダ10内面に銅メッキ層11と亜鉛又は錫メッキ層12の複層被膜又は、複合被膜を形成し両面を焼嵌め前又は焼嵌め後に加熱処理して被膜の表層を黄銅又は青銅と呼ばれる展性、延性、耐食性、導電性に優れたCu-Zn合金又はCu-Sn合金に変化させ、焼嵌め接合の接触抵抗を小さくできる黄銅又は青銅の同種合金の接触とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 回転式電着ドラムを構成するインナドラムの外面又はアウトシリンダの内面に、銅と亜鉛又は銅と錫の複層あるいは複合被膜を形成した上、これらの両面を焼嵌め接触面とすることを特徴とする金属箔電着ドラム。

【請求項2】 回転式電着ドラムを構成するインナドラムの外面又はアウトシリンダの内面に、銅と亜鉛又は銅と錫の複層あるいは複合被膜を形成した上、加熱処理を施してCu-Zn合金又はCu-Sn合金被膜に改質し、これらの両面を焼嵌め接触面とすることを特徴とする金属箔電着ドラム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解金属箔の生産に供される回転陰極式の金属箔電着ドラムに関する。

【0002】

【従来の技術】電解金属箔には銅箔、ニッケル箔などがあるが、今日最も大量に利用されているのが電子機器に使用されるプリント配線基板用銅箔であり、チタンあるいはステンレスを電着面とする回転陰極式電着ドラムを装備した電解銅箔製造装置によって製造される。金属箔製造の代表例であるこの装置は図1に示すように銅メッキ液の器となる浴槽1の中心に回転陰極式電着ドラム2が回転軸3の両端を軸受4に支持してセットされ、その容積の約1/2をメッキ液5に浸漬し、陰極となる電着面に対面して配置される陽極6との間にメッキ液を供給しながら集電リング7、直流電源8を介して直流が通電され、メッキ浴液面の一方の側から液中に侵入した電着面に銅がメッキされ始め、他方の側のメッキ浴液面から気中に出るまでに所定の厚みの銅箔となった後、電着面から剥がされてポピンに巻き取られるようにして連続的に製造される。

【0003】図2は電着ドラムの一部破断正面図で、回転軸3を中心に構成される炭素鋼、ステンレス鋼あるいは銅合金製インナドラム9の機械加工された外面に、チタン圧延板をリング状にロール成形し、その両端部を突合わせ溶接して作られた内径がインナドラム外径より僅かに小さいアウトシリンダ10が焼嵌めにより嵌め合わされた上、電着面となるチタンの表面を機械仕上げ後研磨して使用される。このような銅箔用電着ドラムの代表的寸法は直径約2〜3m、幅約1〜3mであり電着面になるチタンの厚みは5〜8mmである。本発明は図2に示す記号Aの部位における炭素鋼、ステンレス鋼あるいは銅合金製インナドラム9の外面とチタン製アウトシリンダ10の内面との接合部両面の表面処理された金属箔電着ドラムに関する。

【0004】この種のチタン製アウトシリンダをインナドラムに焼嵌めして一体化される電着ドラムの接合部は、基本的に(1)接触する面の一方がその表面に不動態

皮膜を形成するチタンであり、他方の面の鋼材又は銅材との電気的物性差が大きい異種金属の接触であること、(2)焼嵌め時の高温加熱によってアウトシリンダのチタン表面に電気抵抗の大きい酸化チタン皮膜が形成すること、(3)アウトシリンダが表面精度の粗いチタン圧延板をシリンダ状にロール成形し両端部を突合わせ溶接して作られるために真円度及び平面度が十分でないために、焼嵌めされたアウトシリンダ内面とインナドラム外面との全接触界面に密着部と隙間部を生じることなどの3つの主要因により、接触抵抗を高めるような欠点を有する。特に、隙間部に位置した酸化され易いインナドラム外面は経時的に酸化されて接触不良域を増加させる結果、電着金属箔の厚みのバラツキあるいは局所発熱によるホットスポットなどの変色、変質を生じて製品価値を失う不利益を被ることになる。よって、このような焼嵌め接合の接触面に生じる諸欠点を改善するために、例えば焼嵌めされるアウトシリンダのグリップ力を強め接触面圧を高める方法(特公昭58-24507号)、インナドラムとアウトシリンダの両接触面に銀又は金、パラジウムなどの貴金属メッキを施す方法(特公昭62-233号)、銀メッキ、白金メッキあるいは金メッキ層を施して焼嵌めする方法(特公昭61-60149号)など現在まで多くの提案がなされてきたが、それぞれ実効性、経済性などに一長一短があつて必ずしも十分満足されているとは言い難い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はインナドラムとアウトシリンダとの焼嵌め接触面の接触抵抗を小さくすることを目的とした従来の種々の改善提案の中、接触する両面の表面処理に着目してなされたものである。すなわち、前記特公昭61-60149号では銀メッキ、白金メッキあるいは金メッキからなるメッキ層を施して焼嵌めすることが提案されており、また、前記特公昭62-233号では銀又は金、パラジウムのような貴金属をコーティングすることが提案されている。

【0006】本発明者らは、これらの貴金属のメッキあるいはコーティングが高価な金属材料を使用するためにコストが嵩むことを重視し、貴金属に代わる価格の安い汎用金属を用いても貴金属に類似する効果を発現できる表面処理法を開発することを課題として研究に取り組んだ結果、本発明の完成をみたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、回転式電着ドラムを構成するインナドラムの外面又はアウトシリンダの内面に、銅と亜鉛又は銅と錫の複層あるいは複合被膜を形成した上、これらの両面を焼嵌め接触面とすることを特徴とするのである。

【0008】更に、本発明では、回転式電着ドラムを構成するインナドラムの外面又はアウトシリンダの内面に、銅と亜鉛又は銅と錫の複層あるいは複合被膜を形成したうえ、加熱処理を施してCu-Zn合金又はCu-

Sn合金被膜に改質し、これらの両面を焼嵌め接触面とすることを特徴とするのである。

【0009】すなわち、各種の銅材、銅材等からなるインナドラムの外面及びチタン材、ステンレス材からなるアウトシリンダの内面に電着法により銅と亜鉛、又は、銅と錫の複層又は複合被膜を形成した後、焼成処理を施して展性、延性、導電性、耐食性の優れたCu-Zn合金又はCu-Sn合金被膜に改質し、この両面を焼嵌め接触面とすることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の解決手段は、上述のようにインナドラム側とアウトシリンダ側とに施す2つの手段からなる。第1の手段は、インナドラムの外面及びアウトシリンダの内面に銅と亜鉛又は銅と錫の複層又は複合被膜を電着法によって形成する手段であり、それには次の2通りがある。すなわち、1つは図3に示すようにインナドラム側(銅材)9とアウトシリンダ側10が接触するそれぞれの表面に先ず銅メッキ層11を形成し、次いでその上に亜鉛メッキ層又は錫メッキ層12を形成して銅と亜鉛又は銅と錫の二層被膜を形成するものであり、他の1つは銅イオンと亜鉛イオン又は錫イオンを含むメッキ浴により、銅と亜鉛又は銅と錫を同時に電着させて黄銅成分の被膜を形成するものであり、何れの場合も公知の電着法によって形成される。

【0011】すなわち銅メッキは硫酸酸性硫酸銅浴が錫メッキは硫酸酸性硫酸錫浴が、亜鉛メッキは酸性亜鉛メッキ浴が、また、Cu-Zn又はCu-Snメッキはシアン浴又はピロリン酸浴などが用いられ、インナドラムに対しては図1に示す電解銅箔製造装置と同様の回転陰極式メッキ装置により、また、アウトシリンダに対しては図4に示すシリンダ回転ロール付メッキ装置により、電着面となる表面の一部をメッキ浴に陽極に対面させて浸漬し、回転させながらそれぞれの適性メッキ条件のもとで所要厚みのメッキ量に相当する電流量を通電して行われる。

【0012】図4において符号21はメッキ浴槽、22は焼嵌め前のアウトシリンダ、23は支持ロール、24は駆動ロール、25はメッキ浴、26は陽極、27は集電装置、28は直流電源、29はメッキ液入口、30はメッキ液出口である。これらの複層又は複合金属被膜は銅材、銅材などの発錆し易い表面に対してはピンホールがなく防錆効果を確実にするためにも15 μ m以上にするのが望ましい。

【0013】第2の手段は第1の手段によって形成された銅と亜鉛又は銅と錫の複層又は複合被膜を展性、延性、耐食性、導電性に優れたCu-Zn合金すなわち黄銅又は真鍮と呼ばれる合金、又はCu-Sn合金、すなわち青銅と呼ばれる合金に変化させる手段である。ある種の異種金属を接触させて加熱圧着すると接触界面においてそれぞれの金属原子が相互に拡散し合って合金相に変化することは良く知られるところであり、プリント配

線板用銅箔の表面処理にCu-Zn、Cu-Ni-Znなどの複合金被膜を形成するのに利用されている。また、近年レーザーによる複層メッキ表面の表層合金化が開発されているのでこれも応用できる。

【0014】ここで注意すべきは前記の複層メッキにおける亜鉛メッキ又は錫メッキの厚みである。すなわち熱処理による銅及び亜鉛又は錫原子の拡散合金化には与えられた条件によって拡散速度に限度があるので、それぞれの表面を導電性、耐食性に富んだ黄銅又は青銅に完全に変化させるにはある適正な厚みに制約する必要がある。すなわち、その厚みが大きすぎるとその表面は亜鉛又は錫のまま残ることになり、小さすぎると合金化していない酸化され易い銅の部分が表面に残って十分な耐食性を発現せず、目的とする接触抵抗が小さくしかも安定した焼嵌め接合面が得られない。試験の結果、亜鉛又は錫の被膜の厚みは0.1~10 μ mが望ましいことが判明している。

【0015】Cu-Zn又はCu-Snの合金成分を電着して形成した被膜は、メッキ金属粒子間の結合が粗く吸湿性があるため耐食性、導電性などの特性が不十分であり、そのままでは完全に合金化されていないので、黄銅又は青銅化させるためには相応の熱処理を必要とする。この場合、アウトシリンダ側は焼嵌め時における内径拡張のために300℃以上に加熱されるのでその時点で合金化が進行するが、一方のインナドラム側は常温で加熱拡張されたアウトシリンダに挿入されるため、アウトシリンダよりの伝熱だけでは熱量が不足して殆ど合金化が進まない。従って焼嵌め前又は焼嵌め後に合金化を目的とした熱処理が必要である。このようにして、熱処理が施された焼嵌め接触面はインナドラム側は黄銅又は青銅の耐食・導電性被膜としてアウトシリンダ側と対面することになり良好な接触抵抗を発現するが、アウトシリンダ側にも同じ表面処理が施される場合には電気比抵抗の小さい同種金属の接触となって更に満足できる優れた接触抵抗が発現される。

【0016】近年銅箔の生産性を向上させる目的で高電流密度運転が指向されており、これに対応するために電着ドラムは電流容量を増加させるため、銅材製インナドラムの外周に銅材を巻回することが行われるようになった。このようなインナドラムの表面が銅材である場合には、一層目の銅メッキは省略し銅材表面に直接、亜鉛メッキ又は錫メッキを施して熱処理を施せば良い。

【0017】このように、本発明の表面処理はCu-Zn又はCu-Snの二元合金を主体としているが、例えばCu-Zn系に少量のSnを加えた錫入り黄銅(ネーバル黄銅)のような、少量の第3成分(Al、Mnなど)を加えたものも包含される。第3成分としてはSnのほかAl、Mnなどが挙げられる。

【0018】以下の実施例により、本発明の実施形態を具体的に説明する。

実施例1

図2の構造の回転軸を備えた直径500mm、幅300mmの電着ドラムが次によって製作された。まず、インナドラムの外周9が厚み12mmの炭素鋼（SS400）で形成され、その表面が旋削仕上げされた。表面粗さ計で測定した表面粗さは $R_a=8.4\mu m$ であった。次いで、その表面がアルカ*

・メッキ浴組成：	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	250g/リットル
	H_2SO_4	100
	ゼラチン	適量
・メッキ条件：	浴温度	40℃
	陰極電流密度	30A/dm ²

厚み5.5mm、表面粗さ(R_a)=1.6 μm の純チタン圧延板がリング成形、溶接されてインナドラムの外径より0.2mm小さい内径499.8mm、幅320mm、のアウトシリンダが製作された。次いでその内周面が十分に清浄された上、図4のメッキ装置にセットされ、インナドラムと同じ条件※

・メッキ浴組成：	$ZnCl_2$	60g/リットル
	KCl	240
	H_2BO_3	30
	添加剤	適量
	pH	4.5~5.5
・メッキ条件：	浴温度	20~30℃
	電流密度	4A/dm ²

【0020】次いで、それぞれの銅と亜鉛の複層被膜の表面層を黄銅又は真鍮と呼ばれるCu-Znに変化させるための熱処理がそれぞれ次によって実施された。すなわち一方のインナドラム側は250℃の電気炉内に1時間放置後炉外で自然放冷させて行われた。これによって処理前には白色であった表面が黄色に変化し、合金化したことが確認された。もう一方のアウトシリンダ側は焼嵌め時にされる内径拡張のための加熱によって行われ、チタンシリンダを回転させながらプロパンガス爐により表面温度約400℃に加熱されて黄色に変化するのが確認された。この400℃に加熱されて内面が黄銅化したチタンシリンダに、同じくその外面に黄銅被膜を形成したインナドラムを挿入して焼嵌めした後、側板取り付け、電着面研磨が施されて本発明の電着ドラムが完成された。

【0021】本発明の効果を確かめるために表面処理以外は全く同じ仕様で焼嵌めのみの、すなわち、チタンと炭素鋼との接触面からなる比較用電着ドラムが製作され、基本的に図1と同じ構造の銅箔製造試験装置にセットされて、メッキ液の銅濃度280g/リットル($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、硫酸濃度100g/リットル、極間距離6mm、メッキ液極間流速60cm/秒、DSE陽極、温度50℃、箔厚み35ミクロン、電流密度60~100A/dm²の運転条件のもとで製箔テストが実施された。初めの1ヶ月は60A/dm²で行い、続いて80A/dm²で1ヶ月、100A/dm²で1ヶ月の延べ3ヶ月間運転された。全期間を通じて本発明ドラムの銅箔は染み、焼け、ホットスポット等の異常は全く見★

・メッキ浴組成：	$SnSO_4$	40g/リットル
----------	----------	----------

※リ脱脂、酸エッチング、水洗されたのち、図1の電解銅箔製造装置と基本的に同様の銅メッキ槽に電着面以外をマスキングして表面の約1/6がメッキ液に浸漬するようにセットされ、DSEを陽極として0.5~1r.p.mで回転させながら次の条件により平均厚み50 μm の銅メッキ層が形成された。

※により平均厚み50 μm の銅メッキ層が形成された。

【0019】次いで、それぞれの銅メッキ層の表面に次の条件により平均厚み1 μm の亜鉛メッキ被膜が形成された。

★られなかったが、比較ドラムの銅箔は80A/dm²以上では箔の幅の端部に焼けを生じ、100A/dm²では局所に染み状の変色が発生して正常な銅箔の製造ができなかった。これより本発明の表面処理を施した電着ドラムはインナドラムとアウトドラムの接触を改善して良質の電着金属箔を製造する上で効果があることが確かめられた。

【0022】実施例2

実施例1においては、銅と亜鉛の複層被膜の合金化のための熱処理をインナドラムとアウトシリンダの各々について色調観察により合金化したことを確認して行ったが、今回は実施例1と同様に二重メッキした両者を350℃で焼嵌め接合した後、ドラム全体を電気炉内に移し250℃×1時間の熱処理を行って電着ドラムを完成させた。図3は炉内熱処理を実施する前における焼嵌め接合境界の複層被膜の断面を示すもので熱処理後には実施例1におけると同様に銅と亜鉛の境界層は黄銅に変質する。かくして完成させた電着ドラムを実施例1と同じ条件で銅箔製造試験を実施したところ電流密度100A/dm²まで全く異常なく良質の銅箔が製造できた。試験終了後アウトシリンダを解体して両接触面を観察したところ、それぞれ黄銅の色調を呈しており、合金化していることが確認された。

【0023】実施例3

実施例1における亜鉛メッキに代えて一層目の銅層の表面に次の条件で厚み1 μm の錫メッキ被膜を形成した。

	H ₂ SO ₄	100	〃
	界面活性剤	20	〃
・メッキ条件	浴温度	15～20℃	
	電流密度	3A/dm ²	

続いて、常法による焼嵌めを行った後、電気炉内で250℃×2時間の熱処理を行った後、電着ドラムを完成させた。次いで、実施例と同じ条件で銅箔製造試験を実施し、100A/dm²まで異常なく、良質銅箔が製造できることが確認された。試験終了後アウタシリンダを取り外して、その内面及びインナドラム外面を観察したところ両面共銅メッキ時における白色から青銅特有の色に変色して合金化していることが確認された。

※【0024】実施例4

実施例1における銅メッキと亜鉛メッキの2層メッキに代えて、Cu-Zn系合金成分を同時に電着させる以下の組成の複合メッキ浴(黄銅メッキ)を用い実施例1と同じメッキ装置及び実施例1と同じ材料、寸法のインナドラム、アウタドラムを使用してのそれぞれの接触面に厚み10μmの黄銅成分被膜を形成した。

・メッキ浴組成	NaCN	90g/リットル
	Na ₂ CO ₃	30
	Cu(CN) ₂	53
	Zn(CN) ₂	30
	ロッセル塩	45
	NH ₃ (28%)	80
	pH	10.3～10.7
・メッキ条件	浴温度	約40℃
	電流密度	2A/dm ²
	陽極(Cu/Zn)	70:30

形成されたメッキ層の成分は分析の結果銅約70%、亜鉛約30%で、70/30黄銅に相当することが確かめられた。以下実施例1と同様の熱処理を行って、完全に合金化した後焼嵌め、加工、研磨を施して本発明の電着ドラムを完成した。続いて実施例1と同じ条件で銅箔製造通電試験を行い60～100A/dm²の電流密度範囲において延べ3ヶ月間全く異常なく良質の銅箔を製造できた。

※【0025】実施例5

実施例4における黄銅メッキ浴の代わりに下記の組成の銅-錫メッキ浴とメッキ条件により前記と同じメッキ装置と同じ材料、寸法のインナドラム、アウタシリンダを用いてそれぞれの接触面に厚み10μmの青銅成分被膜を形成した。

・メッキ浴組成	錫酸ナトリウム	100g/リットル
	シアン化銅	13
	水酸化ナトリウム	15
	シアン化ナトリウム	25
・メッキ条件	浴温度	65℃
	電流密度	2.5A/dm ²
	陽極(Cu/Sn)	(80/20)

メッキ層の成分は銅約80%、錫約20%であった。以下実施例1と同様の熱処理を行って青銅特有の色調に変化したことを確認した後焼嵌め、加工、研磨を施して本発明の電着ドラムを完成した。続いて実施例1と同じ条件で製箔運転を行い60～100A/dm²、延べ3ヶ月の運転期間中全く異常なく正常な銅箔を製造できた。

【0026】

【発明の効果】上記各実施例から明らかなように、インナドラムとアウタシリンダの接触面に対する本発明の表面処理を行って製作された電着ドラムは、100A/dm²の高電流密度においてホットスポットや変色などの変質のない良質の銅箔を製造できると共に、従来の銀、金、白金等の貴金属メッキ処理に比べて経済的であり、総合的に電解金属箔の製造コストを低減することが可能になる。★50

★【図面の簡単な説明】

【図1】電解銅箔製造装置の正面略図である。

【図2】インナドラムにアウタシリンダを焼嵌め接合した電着ドラム構造と接合境界面を示す一部破断正面図である。

【図3】本発明の実施形態の中、銅と亜鉛又は銅と錫の2層メッキを行って嵌合した熱処理前のインナドラムとアウタシリンダの焼嵌め接合部を示す図2のA部相当拡大断面図である。

【図4】アウタシリンダ内面の連続メッキ処理装置の正面及び側面図である。

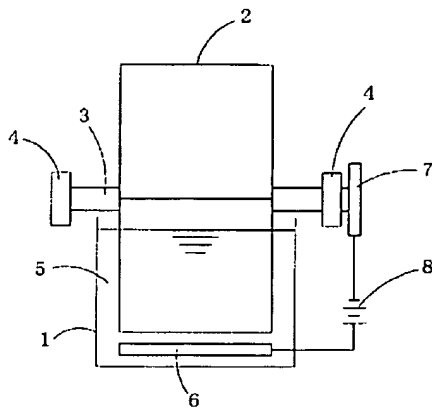
【符号の説明】

- 1 浴槽
- 2 回転陰極式電着ドラム

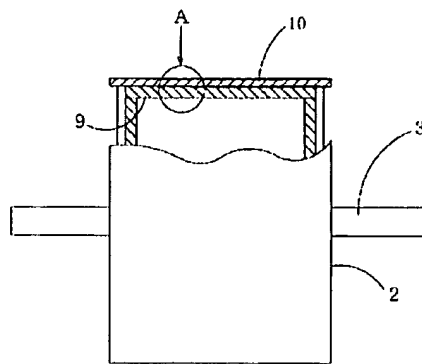
- 3 回転軸
- 4 軸受
- 5 メッキ液
- 6 陽極
- 7 集電リング

- 8 直流電源
- 9 インナドラム (炭素鋼)
- 10 アウタシリンダ (チタン)
- 11 銅メッキ層
- 12 亜鉛又は錫メッキ層

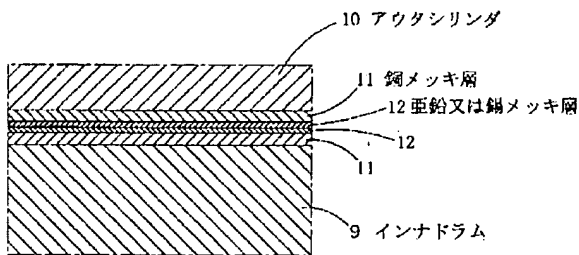
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

